

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337624  
 (43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.CI.

C08F292/00  
 C08F 2/44

(21)Application number : 07-147938

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1995

(72)Inventor : ASAKO YOSHINOBU

MORI YOSHIKUNI

ONO SATORU

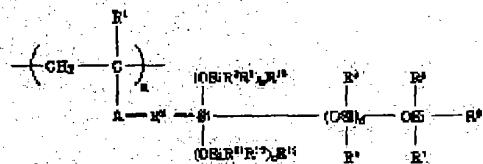
NAGASHIMA TERUHISA

## (54) CARBON-BLACK-GRAFTED POLYMER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a novel carbon-black-grafted polymer having excellent dispersibility and usable as a colorant for inks, toners, coating materials and plastic materials by incorporating a silicone component in a polymer part.

**CONSTITUTION:** This carbon-black-grafted polymer comprises a polymer part containing a silicone component and a carbon black part and has a breakdown potential of 0.5kV/mm or above when measured in the form of a dispersion in a silicone oil. The carbon black as a starting material is desirably one having functional groups especially carboxyl groups on the surface and having a pH of below 6, and this is reacted with a polymer containing reactive groups and a silicone component to obtain the graft polymer. The polymer part is desirably one obtained by polymerizing a vinyl monomer and comprising structural units of the formula (wherein A is COO or phenylene; R1 is H or methyl; R2 is a 1-6C alkylene; R3 to R13 are each an aryl, an alkyl or the like; a is an arbitrary number; b and c are each 0-10; and d is 0-200).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337624

(43)公開日 平成8年(1996)12月21日

(51)IntCl<sup>5</sup>  
C08F 292/00  
2/44識別記号  
MCQ  
MCQF1  
C08F 292/00  
2/44技術表示箇所  
MCQ  
MCQ

審査請求 未請求 求求項の数11 OL (全20頁)

(21)出願番号 特願平7-147938

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(22)出願日 平成7年(1995)6月14日

(72)発明者 浅子 佳延

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒内

(72)発明者 森 悅邦

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
株式会社日本触媒内

(72)発明者 小野 哲

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 井理士 八田 幹雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 インキ、複写機用トナー、塑料、プラスチック成形材料等の着色剤あるいは各種高分子の改質剤として各種媒質中の分散性に優れた有用な新規なカーボンブラックグラフトポリマーを提供する。

【構成】 シリコーン成分を含有する重合体をカーボンブラックに反応化してなるカーボンブラックグラフトポリマー。

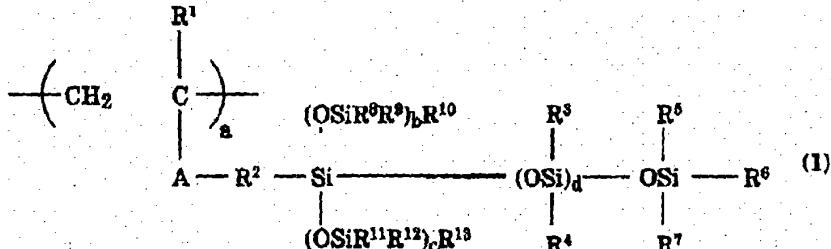
(2)

特開平8-337624

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコーン成分を含有する重合体部分とカーボンブラック部分を含み、シリコーンオイル中に分散させたときの破壊強度が0.5 kN/mm以上であることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項2】 重合体部分がビニル単量体の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するもの\*



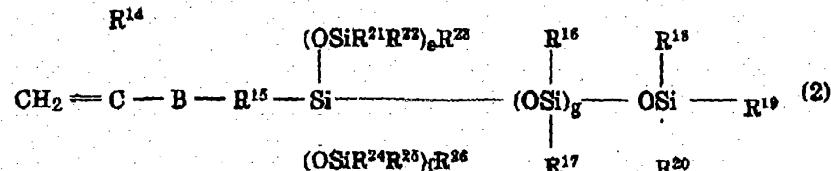
(ただし、式中、Aは-COO-またはフェニレン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>3</sup>～R<sup>13</sup>は同一または異なるアリール基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、aは任意の自然数を、bおよびcは同一または異なる0～10の整数を、dは0～200の整数をそれぞれ示す。)

【請求項4】 平均粒子径が0.001～0.5 μmの範囲内である請求項1～3のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項5】 カーボンブラック部分と重合体部分の割合が、該カーボンブラック部分100重量部に対して該重合体部分1～1000重量部である請求項1～4のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項6】 カーボンブラックとカーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体とを反応させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項7】 カーボンブラックの平均粒子径が、0.005～0.4 μmの範囲内である請求項6に記載の※



(ただし、式中、Bは-COO-またはフェニレン基を示し、R<sup>14</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>15</sup>は炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>16</sup>～R<sup>24</sup>は同一または異なるアリール基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、eおよびfは同一または異なる0～10の整数を、gは0～20の整数をそれぞれ示す。)

\*ある請求項1に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項3】 重合体部分が一般式(1)で表されるポリシリカサン含有構造単位を有する請求項1または2に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【化1】

※カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項8】 カーボンブラックがpH 6未満の酸性カーボンブラックである請求項6または7に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項9】 重合体が、分子内にエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基を有するものである請求項6～8のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項10】 カーボンブラックと重合体との反応が、有機溶剤の存在下に行われる請求項6～9のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項11】 重合体が、カーボンブラックに対する反応性基を有する重合体単量体(a)と一般式(2)で表されるシリコーン系マクロマー(b)を含む単量体混合物を重合して得られることを特徴とする請求項6～10のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【化2】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、カーボンブラックにシリコーン成分を含有する重合体を反応してなることを特徴とする新規なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法に関する。

19-2001 16:32

特開平8-337624

3  
本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、ゴム製成物、面状発熱体、複写機用トナー、塗料、液晶用カラーフィルターのブラックマトリクス、人造大理石、プラスチック成形材料等の着色剤、ポリオレフィンやポリエチレン等の高分子の改質剤、潤滑剤、トラクションドライブ液体、電気粘性流体や非線形光学材料などへ有効に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】カーボンブラックは、着色性、導電性、耐候性、耐薬品性等に優れるため、例えばプラスチックやエラストマーの補強剤や光沢剤等種々の目的で幅広く使用されている。しかしながら、カーボンブラックは、その形状が粉状または粒状のため、単独で使用されていることが少なく、通常、ゴムや樹脂等の固状の基材または水や溶剤等の液体に均一に分散されてその特性を発揮する。しかし、カーボンブラックは、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水および有機溶剤等との親和性が弱いために、通常の混合または分散条件では、均一に混合または分散することが極めて困難であった。この問題を解決するために、カーボンブラック表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固状の基材または液体との親和性を高めることにより、カーボンブラックの分散性を改良する検討が數多くなされている。

【0003】重合性单量体をカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性单量体の種類を適当に選択することにより、親水性および/または親油性を適宜変えることができるため注目されている（例えば、特公昭42-22047号、特公昭44-3826号、特公昭45-17248号、特公昭46-26970号）。しかしながら、これらの方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は数%～10数%と低く、大半はビニル系ホモポリマーの形で存在し、カーボンブラックの表面処理効率は極めて低いものであった。このため、他の物質との親和性は期待した程には改良されず、混合または分散条件によって分散状態が異なる場合が多くあつた。

【0004】この問題点を解決するために、エポキシ基やアシリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーが提案されており（特公平2-24868号、特公平6-27269号）、このカーボンブラックグラフトポリマーは各種の物質への分散性が改良されたものであった。

【0005】しかしながら、このカーボンブラックグラフトポリマーは、極性の低い媒質、例えば炭化水素系溶

4  
剤やシリコーン系溶剤中には十分な分散性を付与することができないという問題点、該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできないという問題点、電気絶縁性が十分に高くないという問題点および有機溶剤中のグラフト化が難しいという問題点を有していた。そのために、このカーボンブラックグラフトポリマーは、液晶カラーフィルター用のブラックマトリクスなどのカーボンブラック含有量が大きいことが望まれる用途には用いることができなかつた。また、このカーボンブラックグラフトポリマーを、電気粘性流体に用いた場合、電気絶縁性が十分に大きくないため、電気的耐久性に劣るという問題があつた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがつて、本発明の目的は、新規なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、カーボンブラックにシリコーン成分を含有する重合体を反応してなる新規なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、ゴム製成物、面状発熱体、複写機用トナー、塗料、液晶用カラーフィルターのブラックマトリクス、人造大理石、プラスチック成形材料等の着色剤、ポリオレフィンやポリエチレン等の高分子の改質剤、潤滑剤、トラクションドライブ液体、電気粘性流体や非線形光学材料などに有用なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

30

【0009】【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記（1）～（11）により達成される。

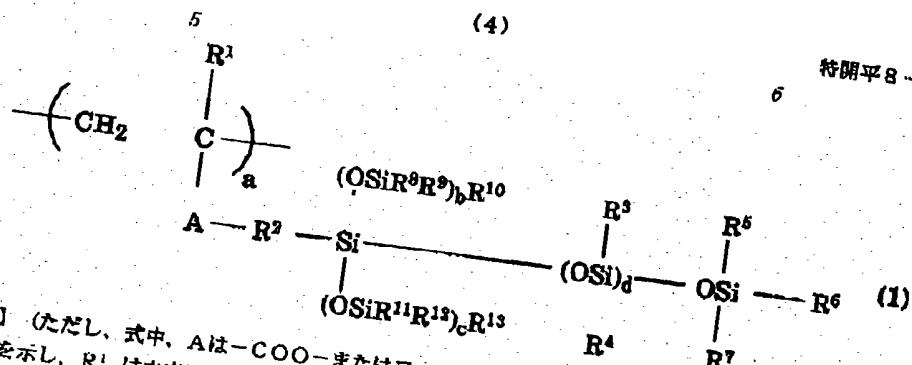
【0010】（1）シリコーン成分を含有する重合体部分とカーボンブラック部分を含み、シリコーンオイル中に分散させたときの破壊強度が0.5 kV/mm以上であることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマー。

【0011】（2）重合体部分がビニル单量体の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものである前記（1）に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【0012】（3）重合体部分が一般式（1）で表されるポリシロキサン含有構造単位を有する前記（1）または（2）に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【0013】

【化3】



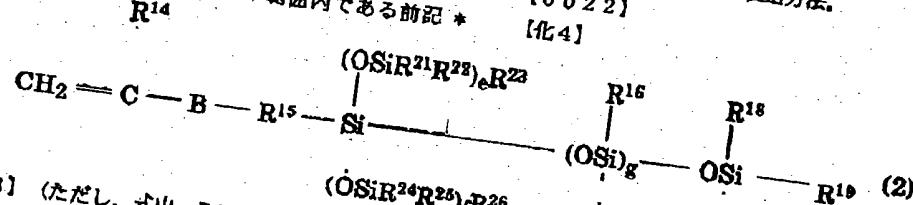
【0014】 (ただし、式中、Aは-COO-またはフ  
エニレン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、  
R<sup>2</sup>は炭素数1~6のアルキレン基を、R<sup>3</sup>~R<sup>13</sup>は同  
一または異なるアリール基、炭素数1~6のアルキ  
ル基または炭素数1~10のアルコキシル基をそれぞれ示  
し、aは任意の自然数を、bおよびcは同一または異なる  
0~10の整数を、dは0~200の整数をそれぞれ示す。)

(4) 平均粒子径が0.001~0.5 μmの範囲内  
である前記(1)~(3)のいずれか一つに記載のカー  
ポンブラックグラフトポリマー。

【0015】 (5) カーボンブラック部分と重合体部  
分の割合が、該カーボンブラック部分100重量部に対  
して該重合体部分1~1000重量部である前記(1)  
~(4)のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラ  
フトポリマー。

【0016】 (6) カーボンブラックとカーボンブ  
ラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する  
重合体とを反応させることを特徴とするカーボンブ  
ラックグラフトポリマーの製造方法。

【0017】 (7) カーボンブラックの平均粒子径  
が、0.0005~0.4 μmの範囲内である前記\*



【0023】 (ただし、式中、Bは-COO-またはフ  
エニレン基を示し、R<sup>14</sup>は水素原子またはメチル基を、  
R<sup>15</sup>は炭素数1~6のアルキレン基を、R<sup>16</sup>~R<sup>26</sup>は同  
一または異なるアリール基、炭素数1~6のアルキ  
ル基または炭素数1~10のアルコキシル基をそれぞれ示  
し、eおよびfは同一または異なる0~10の整数を、  
gは0~200の整数をそれぞれ示す。)

【作用】 本発明でいう「カーボンブラックグラフトポリ  
マー」とは、カーボンブラック部分に重合体部分が反応  
した微粒子をいう。カーボンブラックグラフトポリマー  
は、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝聚体  
に重合体が反応したものである。

10\* (6) に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製  
造方法。

【0018】 (8) カーボンブラックがpH6未満の  
酸性カーボンブラックである前記(6)または(7)に  
記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

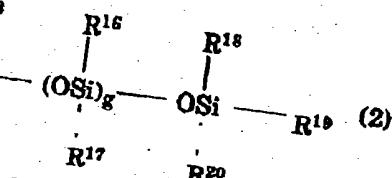
【0019】 (9) 重合体が、分子内にエポキシ基、  
チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサソリン基よ  
りなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基を有す  
るものである前記(6)~(8)のいずれか一つに記載  
のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0020】 (10) カーボンブラックと重合体との  
反応が、有機溶剤の存在下に行われる前記(6)~  
(9)のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラ  
フトポリマーの製造方法。

【0021】 (11) 重合体が、カーボンブラックに  
対する反応性基を有する重合性单量体(a)と一般式  
(2)で表されるシリコーン系マクロマー(b)を合む  
单量体混合物を重合して得られることを特徴とする前記  
(6)~(10)のいずれか一つに記載のカーボンブ  
ラックグラフトポリマーの製造方法。

【0022】

【化4】



【0025】 カーボンブラックは、通常数nm~数百nm  
の粒子径を持つ。しかし、カーボンブラックは粒子同  
士の凝集力が大きいため、通常数ミクロシ以上の粒子径  
を持つ凝集体として取り扱われる。この強い凝集力は、  
カーボンブラックが有する芳香族環間でのπ-π相互作  
用に起因していると考えられる。このπ-π相互作用の  
ため、カーボンブラックは高い導電性を示す。また、カ  
ーボンブラック同士の凝集力は、カーボンブラックと他  
の媒質との親和性に比べ著しく大きく、カーボンブ  
ラックをサブミクロンで媒質中に分散させることは非常に困  
難である。一方、カーボンブラックグラフトポリマー  
は、カーボンブラックの粒子間に重合体部分が有効に入  
り込み、カーボンブラック同士の凝集力を弱めることが

(5)

特開平8-337624

7

できる。さらに、重合体部分が媒質と親和性のある時、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロンで媒質中に分散できる。したがって、カーボンブラック部分に重合体部分がより有効に反応した時、カーボンブラックグラフトポリマーは、優れた電気絶縁性を示し、さらに優れた分散性を示すことができる。

【0026】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、ドネ (Jean-Baptiste Donnet) らがその著書「カーボンブラック」(1978年5月1日株式会社講談社発行) にてカーボンブラックのような基質に対する重合体の不可逆的な付加と定義しているように、グラフト化がカーボンブラック部分と重合体部分でされているものと推定される。

【0027】不可逆的な付加反応を行うことによりカーボンブラック粒子表面部分に対し重合体部分を化学結合させることができ、これにより、上記両者を確実に結合させることができる。

【0028】このような化学結合は、カーボンブラックグラフトポリマーをシリコーンオイル中に分散させたときの破壊電位が0.5 kV/mm以上であることにより推定される。該破壊電位は、好ましくは0.7 kV/mm以上である。

【0029】本発明で定義する破壊電位は、つぎの方法により測定される。カーボンブラックグラフトポリマー1.0重量部をポリジメチルシロキサン(信越シリコーンオイルKF96-20CS, 信越化学工業社製)9.0重量部に十分分散させた分散液を、1mmの間隙を有する電極間に入れ、25°Cの条件下で交流外部電場(50Hz)を印加して絶縁破壊が起こる電位を測定する。ただし、ポリジメチルシロキサンは、カーボンブラックグラフトポリマーを含まない上記条件で1kV/mm以上のものを用いる。

【0030】破壊電位が0.5 kV/mm未満の場合、カーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性を付与できないという問題が起こる。破壊電位が0.5 kV/mm以上の場合に、優れた分散性を付与できる理由は、以下のとおりである。破壊電位が高いということは、カーボンブラック間での電気絶縁性が高いと考えられる。カーボンブラック間での電気絶縁性が高いということは、カーボンブラック間でのπ-π相互作用が小さいと考えられる。すなわち、破壊電位が高いということは、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝集体の表面に重合体が有効に入り込んでいることを示すと考えられる。

【0031】本発明者らは銳意検討した結果、重合体部分がシリコーン成分を含有するカーボンブラックグラフトポリマーが、従来のカーボンブラックグラフトポリマ

8

ーに比較してより優れた分散性を有することを見いたした。すなわち、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、従来のカーボンブラックグラフトポリマーに比較してより有効にカーボンブラックと重合体とが反応しているといえる。そのため、従来のカーボンブラックグラフトポリマーに比較して、極性の低い媒質中でも十分な分散性を付与することができ、カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできるという特徴を有している。

【0032】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、シリコーン成分を含有する重合体部分とカーボンブラック部分を含み、シリコーンオイル中に分散させたときの破壊電位が0.5 kV/mm以上であることが必要である。

【0033】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックと該カーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体とを反応させることにより、簡便に得られる。

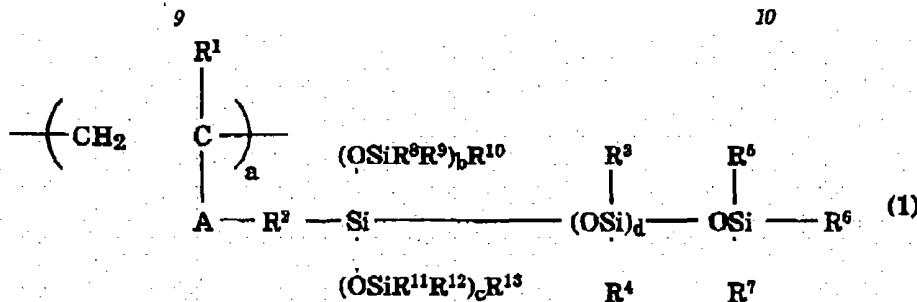
【0034】本発明の重合体部分はシリコーン成分を含有している必要があり、特にシリコーン成分を側鎖に有しているものが好ましい。重合体部分がシリコーン成分を含有していない場合には、極性の低い媒質中への分散性が得られないという問題、該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできないという問題が起こる。

【0035】シリコーン成分とは、ポリジメチルシロキサン基、部分アルキル基置換のポリジメチルシロキサン基、部分アリール基置換のポリジメチルシロキサン基、トリス(トリアルキルシロキシ)シリルプロピル基等のポリオルガノシロキサンを含有する部分のことである。

【0036】本発明の重合体部分は、ビニル単量体の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものであることが好ましい。重合体部分が炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するとき、重合体とカーボンブラックの親和性が大きいため、両者の反応が有効にできる。

【0037】本発明の重合体部分は、シリコーン成分の構造単位として一般式(1)で示されるポリシロキサン構造を含有するものが好ましい。重合体部分がポリシロキサン含有の構造単位を有しない場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーが極性の低い媒質中への分散性が得られないこと、該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできないことがある。

【0038】  
【化5】



【0039】(ただし、式中、Aは-COO-またはフェニレン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>3</sup>～R<sup>13</sup>は同一または異なるアリール基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、aは自然数を、bおよびcは同一または異なる0～10の整数を、dは0～200の整数をそれぞれ示す。)

本発明のカーボンブラックグラフトポリマーの平均粒子径は0.001～0.5μm、特に0.005～0.2μmの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.001μm未満のカーボンブラックグラフトポリマーは、原料となるカーボンブラックが容易に得られないため産業上意義が小さい。また平均粒子径が0.5μmを越える場合、十分な分散性が得られないことがある。

【0040】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラック部分とシリコーン成分を含有する重合体部分の割合が、前者100重量部に対し後者1～1000重量部、特に5～500重量部であることが好ましい。後者が1重量部未満の場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマー同士が凝集して、媒質中で十分な分散性が得られないという問題が起こることがある。また後者が1000重量部を超える場合は、カーボンブラックの含量が少ないため、着色性、高分子への改質性が劣ることがある。

【0041】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法に特に制限はない。しかしながら、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブ

ラックとカーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体とを反応させることにより容易にかつ安価に得られる。カーボンブラックに重合体を直接反応させることにより、反応効率が上がる。カーボンブラックの存在下に該重合体を与える単量体混合物を重合させ、同時にカーボンブラックとの反応を行なおうとすると、反応効率が下がるという問題が起こることがある。

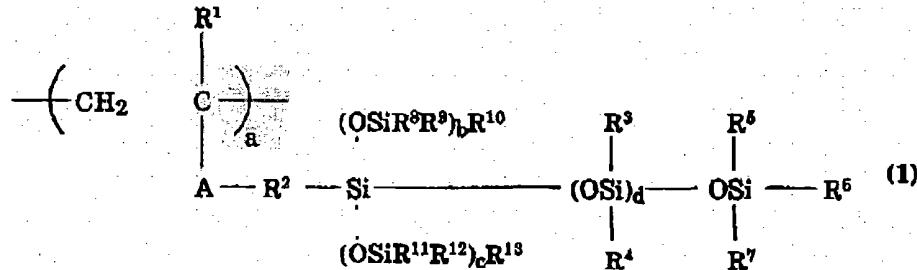
【0042】重合体は、カーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有することが好ましい。カーボンブラックに対する反応性基を含有しない場合、カーボンブラックとの反応が有効に起こらないという問題が起こることがある。

【0043】重合体は、ビニル単量体の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものであることが好ましい。該合体が炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するとき、重合体とカーボンブラックの親和性が大きいため、カーボンブラックとの反応が有効に起こる。

【0044】重合体は、シリコーン成分の構造単位として一般式(1)で示されるポリシロキサン構造を含有するものが好ましい。該合体がポリシロキサン含有の構造単位を有しない場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーが極性の低い媒質中への分散性が得られないこと、該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできないことがある。

【0045】

【化6】



【0046】(ただし、式中、Aは-COO-またはフェニレン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>3</sup>～R<sup>13</sup>は同一または異なるアリール基、炭素数1～6のアルキル

基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、aは自然数を、bおよびcは同一または異なる0～10の整数を、dは0～200の整数をそれぞれ示す。)

(7)

特開平8-337624

11

重合体中に含まれるカーボンブラックに対する反応性基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基であることが好ましい。カーボンブラックに対する反応性基は必ずしもこれらのみに限定されるものではないが、これらの反応性基以外の基を有する重合体を用いる場合、使用できるカーボンブラックの種類に制限が生ずることがある。重合体が前記反応性基を有するものであることが好ましい理由は、使用できるカーボンブラックの種類や状態にかかわらず、温和な条件においてもカーボンブラックと重合体とが非常に高い反応効率で付加反応することにある。

【0047】本発明に用いることのできるカーボンブラックは、従来公知のものを用いることができ、例えばサーマルブラック、チャネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、カラーブラック等を挙げることができる。

【0048】カーボンブラックは、その表面にカルボキシル基、ヒドロキシ基等の官能基を有するものが好ましく、中でもカルボキシル基を有するものが好ましい。さらにカーボンブラックとしてはpH6未満、特にpH1~5のカーボンブラックを用いることが好ましい。中性あるいは塩基性のカーボンブラックを酸化処理することにより得られたものも本発明のカーボンブラックとして好適に用いることができる。カーボンブラックが、カルボキシル基等の官能基を有していない場合、あるいはpH6以上である場合、重合体との反応が有効に行なわれないことがある。

【0049】カーボンブラックの平均粒子径は0.005~0.4μm、特に0.001~0.2μmの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005μm未満のカーボンブラックは容易に得られないため、塗装上意義が小さい。また、平均粒子径が0.4μmを越える場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0050】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造する際に、カルボキシル基を有するカーボンブラックとカルボキシル基に対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体とを反応させることができ。カルボキシル基に対する反応性基としては、例えばエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基等を挙げることができ、これらの中から少なくとも1種を選択することができる。カルボキシル基を有するカーボンブラックは、酸性カーボンブラックとして容易に入手できる。カルボキシル基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基またはオキサゾリン基と熱反応により高収率で反応を行なう。この反応により、本発明に好適なカーボンブラックグラフトポリマーが得られる。

【0051】本発明のカーボンブラックグラフトポリマ

12

ーを得る際の反応としては、例えばカーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体をカーボンブラックに対して、反応をさせる方法、あるいはカーボンブラックの存在下に重合体を生成する反応を行ない、重合体のカーボンブラックに対する反応とを同時に行なって、結果として、重合体がカーボンブラックに反応したものとしてもよい。ただし、高い反応効率でカーボンブラックグラフトポリマーを得るためには前者の方法を用いることが好ましい。

【0052】カーボンブラックと重合体の反応は、該重合体に該当しないポリマー、重合性单量体、有機溶剤等の他の物質の存在下に行なってもよく、あるいは他の物質を含まない条件で行なってもよい。ただし、カーボンブラックと重合体との反応は有機溶剤中で行なわれることが好ましい。反応が、有機溶剤中で行なわれない場合には、得られるカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0053】有機溶剤としては、例えば流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素；ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロビフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素；ダイフロイル（ダイキン工業株式会社製）、デムナム（ダイキン工業株式会社製）の等のフッ化物；安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル等のエステル化合物；ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリスチレン類、ポリカーボネート類、シリコーン樹脂等の高分子化合物を挙げることができる。

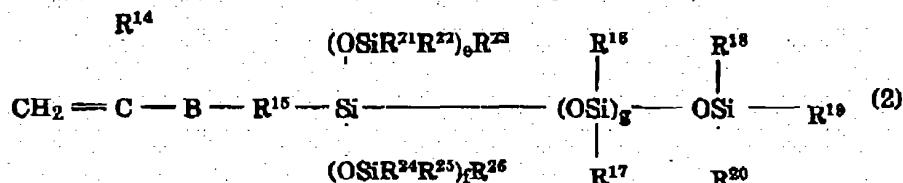
【0054】カーボンブラックグラフトポリマーを製造する方法として、カーボンブラックとカーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体とを40~300℃、好ましくは70~250℃の温度下に、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌混合する方法が挙げられる。反応温度が40℃未満の場合には反応が進行しないことがあり好ましくない。300℃を越える場合は重合体成分が変質するがあり、好ましくない。

【0055】反応の手順としては、カーボンブラック、重合体と必要に応じて有機溶剤などを反応装置に仕込み、加熱下に混合すればよい。

【0056】反応装置としては、通常の攪拌に用いられる攪拌槽や混練に用いられるボールミル、ミキサー、二

ーダー等の混練機を用いることができる。

【0057】カーボンブラックに対する反応性基およびシリコーン成分を含有する重合体を得る方法としては、例えば、カーボンブラックに対する反応性基を有する単量体 (a) と一般式 (2) で表されるシリコン系マクロ\*



【0059】(ただし、式中、B)は- $\text{COO}$ -またはフェニレン基を示し、R<sup>14</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>15</sup>は炭素数1~6のアルキレン基を、R<sup>16</sup>~R<sup>26</sup>は同一または異なってアリール基、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~10のアルコキシル基をそれぞれ示し、eおよびfは同一または異なって0~10の整数

\*マー (b) を含む単量体混合物を重合する方法等を挙げることができる。単量体混合物は必要に応じて他の単量体 (c) を含有することもできる。

【0058】

【化7】

を、gは0~200の整数をそれぞれ示す。) 単量体 (a) としては、例えば下記の化学式で表されるエポキシ基含有重合性単量体を挙げることができる。

【0060】

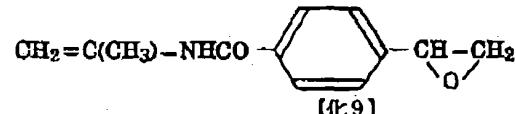
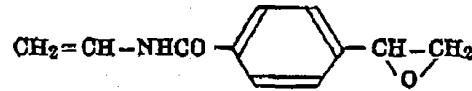
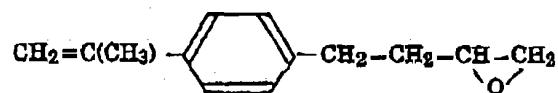
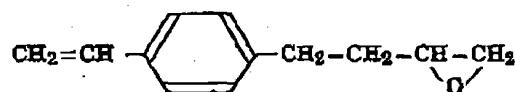
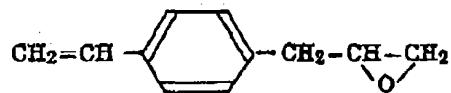
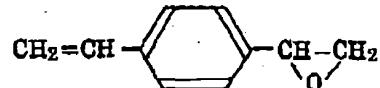
【化8】

特開平8-337624

15



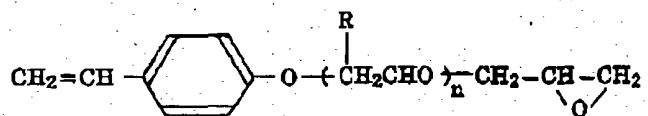
16



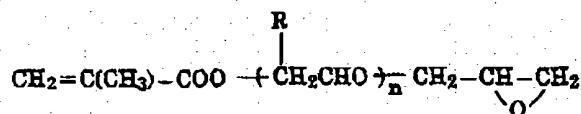
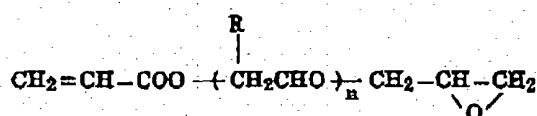
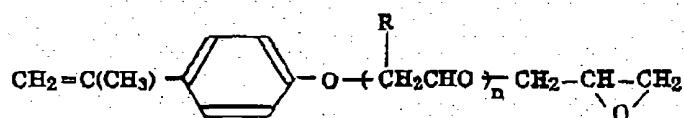
[0061]

[化9]

17



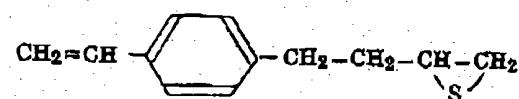
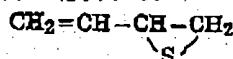
18



【0062】(ただし、これらの式中、Rは水素またはメチル基を示し、nは0または1~2.0の整数である。)

【0063】

単量体(a)としては、例えば下記の化学式で表される\*

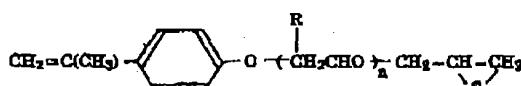
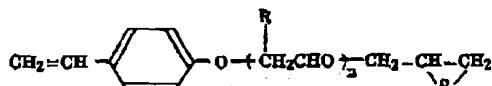
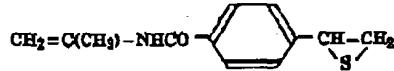
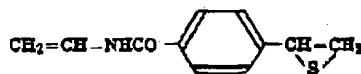
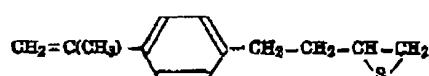


【0064】

【化10】

(11)

19



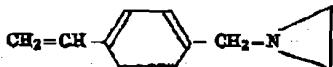
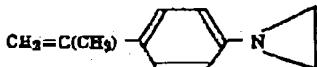
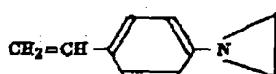
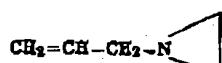
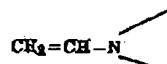
【0065】(ただし、これらの式中、Rおよびnは前記エボキシ基含有重合性単量体と同様である。)

単量体(a)としては、例えば下記の化学式(7)ないし(12)などの式で表されるアシリジン基含有重合性単量体を挙げることができる。

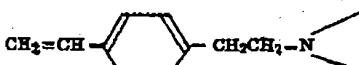
【0066】

【化12】

30



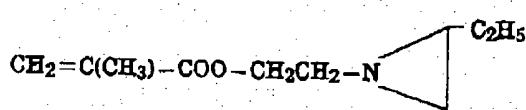
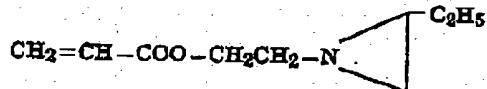
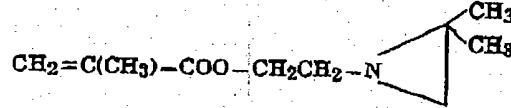
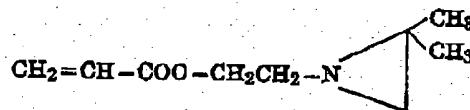
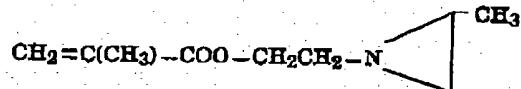
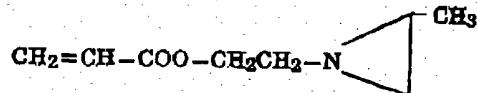
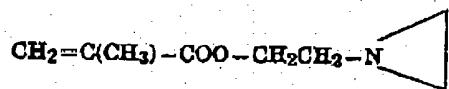
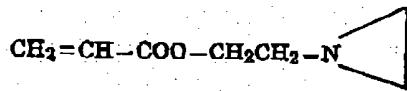
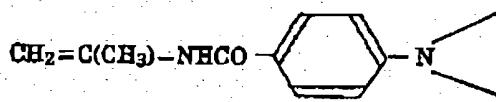
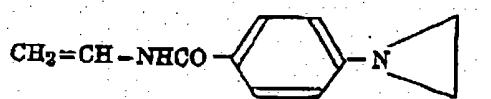
40



【0067】

【化13】

21



【0068】

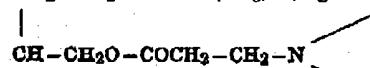
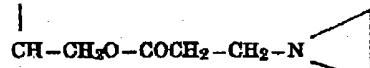
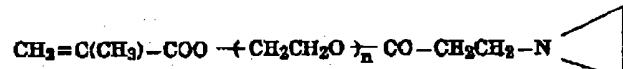
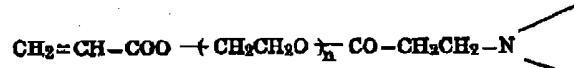
40 【化14】

(13)

23

特開平8-337624

24



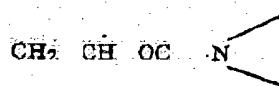
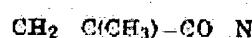
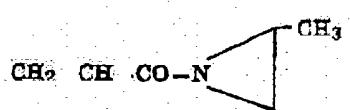
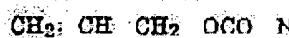
[0069]

[化15]

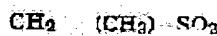
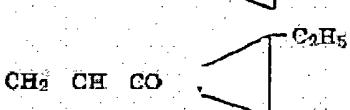
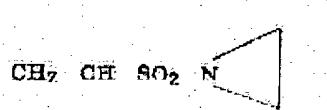
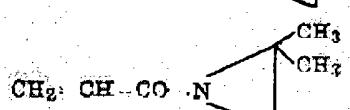
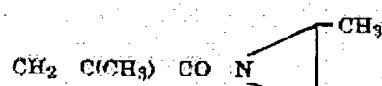
25



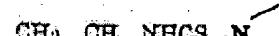
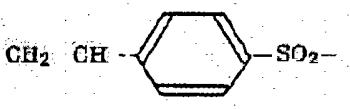
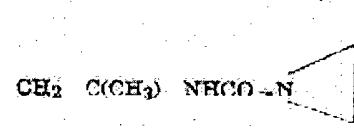
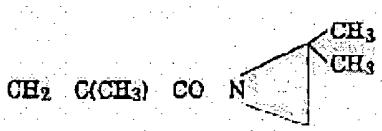
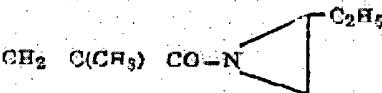
42



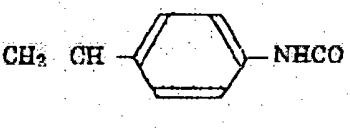
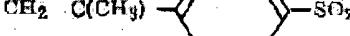
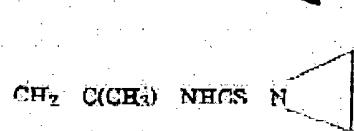
10



20

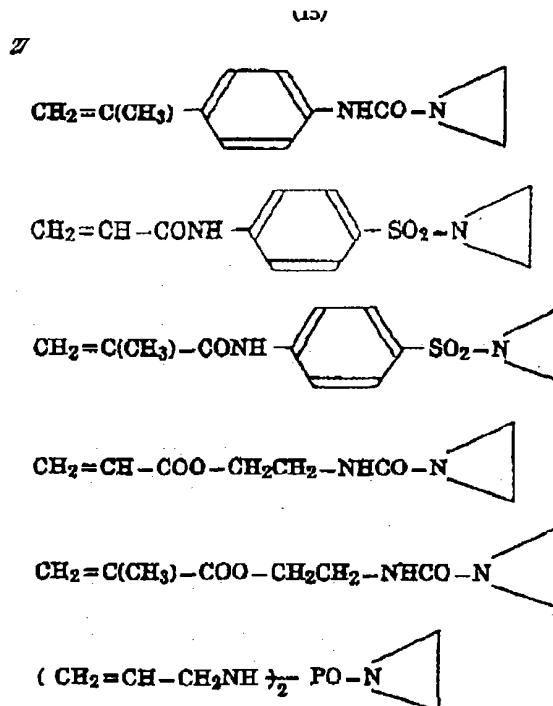


30



化

特開平8-337624



【0072】さらに、単量体(a)としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-ジメチル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基含有単量体等を挙げることができる。

【0073】単量体(a)は、上記の各エポキシ基含有重合性単量体、各チオエポキシ基含有重合性単量体および各アジリジン基含有重合性単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種のものを使用することができる。

【0074】シリコーン系マクロマー(b)としては、例えば(メタ)アクリロイル基含有ポリジメチルシリコン、スチリル基含有ポリジメチルシリコサン(メタ)アクリロイル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシリコサン、スチリル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシリコサン、スチリル基含有部分フェニル置換ポリジメチルシリコサン、トリス(トリメチルシリキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート等の重合性ポリシリコサン類が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。

【0075】単量体(c)としては、単量体(a)やシリコーン系マクロマー(b)と共に重合し得るものであれば特に制限はなく、例えばスチレン、o-メチルスチレ

ン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルビロリドンなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。単量体(c)を用いることにより重合体中の炭素-炭素結合を有する主鎖の割合を多くすることができる。

【0076】単量体混合物は、単量体(a)を0.1～5.0重量%の割合で、シリコーン系マクロマー(b)を10.1～99.9重量%の割合で、かつ単量体(c)を0～8.9.9重量%の割合で合むことが好ましい(ただし、単量体(a)、(b)および(c)の合計は100重量%である)。

【0077】単量体(a)の割合が0.1重量未満の場合、カーボンブラックとの反応が有効に行なわれないことがある。単量体(a)の割合が5.0重量%を越える場合、カーボンブラックとの反応中にゲル化がしばしば起こり、得られるカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性を付与できないことがある。しかして、単量体(a)の好ましい割合は1～20重量%である。

【0078】シリコーン系マクロマー (b) の単量体混合物中の割合は、10～99.9重量%であることが好ましく、50～95重量%であることが特に好ましい。シリコーン系マクロマー (b) の割合が10重量%未満の場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに望ましい分散性が付与されないことがある。一方、シリコーン系マクロマー (b) の割合が99.9重量%を超える場合、カーボンブラックとの反応が有効に行われないことがある。

【0079】単量体 (c) の単量体混合物中の割合は、0～89.9重量%であることが好ましく、4～49重量%であることが特に好ましい。単量体 (c) の割合が89.9重量%を越える場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに望ましい分散性が付与されないことがある。

【0080】重合体を得る際の重合方法としては、公知の重合法を用いることができる。例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などを挙げることができる。中でも、ラジカル触媒を用いての溶液重合法が好ましい。

【0081】ラジカル触媒としては、通常、ビニル単量体の重合に用いられているものであればいずれも使用できる。代表的なものとしては、2,2'-アソビスイソブチロニトリル、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)等のアゾ系化合物；ベンゾイルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、tert-ブチルバーオクトエート、tert-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系化合物等が挙げられ、これらは通常単量体100重量部当たり0.2～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲内で使用される。

【0082】重合は、単量体混合物およびラジカル触媒を溶媒に溶解し、通常、反応温度が40～200°C、好ましくは60～150°C程度で1～15時間、好ましくは2～10時間程度で行われる。

【0083】溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテート等のエステル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類等を使用することができる。

【0084】重合終了後、得られた反応性基を有するシリコーン成分を含有する重合体の溶液をそのままカーボンブラックとの反応に用いることもできるし、また溶液の溶媒を留去して重合体を取り出して用いることもできる。

【0085】本発明で用いることのできる重合体を得る別な方法としては、例えば、カーボンブラックに対する

反応性基を有する化合物を該化合物と反応し得る基を有する前駆重合体に反応させて該反応性基を該前駆重合体中に導入する方法を挙げることができる。

【0086】上記化合物としては、例えば、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種を分子内に2個以上有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の2種以上を分子内に有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基に1種以上と前記の反応性基以外の官能基と分子内に有する化合物等を挙げることができる。

【0087】ただし、上記の官能基とはエポキシ基、チオエポキシ基、アジリシン基およびオキサゾリン基およびオキサゾリン基以外のものであって、かつ、前記の前駆重合体の有する反応し得るものである。前駆重合体の有する反応し得る基としては例えばイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ビニル基等を挙げることができる。

【0088】重合体の分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対する反応効果や、カーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると上記分子量は平均分子量1000～1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000～100000の範囲である。

【0089】このようにして得られる本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、種々の物質に対し、例えば有機高分子、有機溶剤等の物質への分散性が著しく優れており、かつ電気絶縁性が高いことに加え、シロキサン部分が導入されることにより撥水性や粘性が低く、離型性、耐熱性、耐候性等が優れていることや低温脆弱性がない等、数多くの特徴を有するものである。したがって、該カーボンブラックグラフトポリマーを從来公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の着色剤として利用することが可能である。

【0090】該カーボンブラックグラフトポリマーを熱可塑性樹脂に添加した場合、上記特徴を有するトナー、フィルム、繊維等に使用することができる。また、該カーボンブラックグラフトポリマーを熱硬化性樹脂に添加した場合も同様に上記の多くの特徴を有し、從来カーボンとして使用される分野において問題のあった点の解決を計ることができる。

【0091】また、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーの用途としては、被覆組成物がある。被覆組成物に用いるバインダーへ添加して、種々の基体に塗布することにより強固な被膜を形成し得るもののが好ましい。このようなバインダー成分は例えば從来より公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または反応性樹脂であって、用途によりこれらの1種または2種以上の混合物が使用される。

【0092】例えば、光硬化性樹脂組成物に該カーボンブラックグラフトポリマーを添加することにより、カラ

(17)

特開平8-337624

31

ーフィルター用のブラックマトリックス用にも使用することができる。また、該カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックがミクロ分散しており、着色剤として種々の用途に好適であり、液相に分散させたもの、すなわち、油性筆記用、情報記録用あるいは印刷用の分散安定性のよい着色力に優れたインキとして該カーボンブラック分散液をそのままあるいは適宜必要な成分を追加して使用することができる。

【0093】以上、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーフ分散液は、メッキ、感熱転写インキ、塗料等に使用することができる。また、上記特徴を有しているために、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体等にも使用することができる。

【0094】

【実施例】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを、以下、実施例により説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0095】実施例1

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン200重量部を仕込んだ。そこへメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン（チッソ株式会社製のサイラブレーンFM0721、平均分子量=約5000）130重量部、ステレン50重量部、グリシルメタクリレート20重量部およびベンゾイルバーオキシド10重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0096】このようにして得られた溶液を70℃に加熱し、4時間重合反応を行なった。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、反応性基としてエポキシ基を分子内に有し、シリコーン成分を含有する重合体（1）を得た。この重合体の分子量はGPC測定によりMn=14000であった。

【0097】次に反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体（1）15重量部とカーボンブラックMA-100R（三菱化学株式会社製）（pH3.5）15重量部とをラボプラスミル（東洋精機株式会社製）を用いて160℃、100rpmの条件下に混練して反応した後、粉碎してカーボンブラックグラフトポリマー（1）を得た。

【0098】シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製のKF96-10CS）中のカーボンブラックグラフトポリマー（1）の平均粒子径を沈降式粒度分布計（島津製作所株式会社製のCP-3）を用いて評価したところ、0.045μmであった。

【0099】実施例2

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン200重量部を仕込んだ。そこへメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン（チッソ株式会社製のサイラブレーンFM0721、平均分子量=約5000）180重量部、グリシルメタクリレート20重量

32

部およびベンゾイルバーオキシド10重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0100】このようにして得られた溶液を70℃に加熱し、4時間重合反応を行なった。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体（2）を得た。この重合体の分子量はGPC測定によりMn=15000であった。

【0101】次に温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたセバラブルフラスコに反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体（2）10重量部、カーボンブラックMA-100R（三菱化学株式会社製）（pH3.5）15重量部および牛シレン75重量部を分散し、SUS製ビーズ1500重量部をフラスコ内に仕込んだ。回転数600rpmで攪拌しながら120℃で3時間反応させた。反応後、反応内容物とSUS製ビーズを分離し、反応内容物から溶媒を減圧留去、粉碎することによりカーボンブラックグラフトポリマー（2）を得た。

【0102】シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製のKF96-10CS）中のカーボンブラックグラフトポリマー（2）の平均粒子径を沈降式粒度分布計（株式会社島津製作所製のCP-3）を用いて評価したところ、0.05μmであった。

【0103】実施例3

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン200重量部を仕込んだ。そこへメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン（チッソ株式会社製のサイラブレーンFM0711、平均分子量=約10000）40重量部、ステレン140重量部、グリシルメタクリレート20重量部およびアソビスイソブチロニトリル10重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0104】このようにして得られた溶液を70℃に加熱し、4時間重合反応を行なった。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体（3）を得た。この重合体の分子量はGPC測定によりMn=5000であった。

【0105】次に反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体（3）20重量部とカーボンブラックCarbon Black FWZ（アグサ社製）（pH2.5）10重量部とをラボプラスミル（東洋精機株式会社製）を用いて160℃、100rpmの条件下に混練して反応した後冷却、粉碎してカーボンブラックグラフトポリマー（3）を得た。

【0106】シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製のKF96-10CS）中のカーボンブラックグラフトポリマー（3）の平均粒子径を沈降式粒度分布計（株式会社島津製作所製のCP-3）を用いて評価した

ところ、 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0107】実施例4

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにポリビニルアルコール0.2重量部を溶解した脱イオン水400重量部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン(チッソ株式会社製のサイラブレーンFM0721、平均分子量=約5000)130重量部、スチレン60重量部およびグリシルメタクリレート10重量部からなる重合性单量体にベンゾイルパーオキシド10重量部を溶解した混合物を仕込み、高速で攪拌して均一な懸濁液とした。次いで80°Cに加熱し、この温度で6時間攪拌を続け重合反応を行なった。得られた重合体液を濾過、洗浄した後、乾燥して反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体(1)を得た。この重合体の分子量はGPC測定により $M_n=100000$ であった。

【0108】次に温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたセバラブルフラスコに反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体(4)10重量部、カーボンブラックMA-100R(三菱化学株式会社製)(pH3.5)1.5重量部およびキシレン7.5重量部を分散し、SUS製ビーズ1500重量部をフラスコ内に仕込んだ。回転数600rpmで攪拌しながら120°Cで3時間反応を行なった。反応後、反応内容物とSUS製ビーズを分離し、反応内容物から溶媒を減圧留去、粉碎することによりカーボンブラックグラフトポリマー(4)を得た。

【0109】シリコーンオイル(信越化学工業株式会社製のKF96-10CS)中でのカーボンブラックグラフトポリマー(4)の平均粒子径を沈降式粒度分布計(株式会社島津製作所製のCP-3)を用いて評価したところ、 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0110】実施例5

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン200重量部を仕込んだ。そこへメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン(チッソ株式会社製のサイラブレーンFM0721、平均分子量=約5000)130重量部、スチレン50重量部、2-ビニル-2-オキサソリン20重量部およびベンゾイルパーオキシド10重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0111】このようにして得られた溶液を70°Cに加熱し、4時間重合反応を行なった。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、反応性基としてオキサソリン基を有しシリコーン成分を含有する重合体(5)を得た。この重合体の分子量はGPC測定により $M_n=14000$ であった。

【0112】次に温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたセバラブルフラスコに反応性基としてオキサソリン基を有しシリコーン成分を含有する重合体(5)5重

量部とカーボンブラックSpecial Black 100(デグサ社製)(pH3.3)1.5重量部およびトルエン80重量部を分散し、SUS製ビーズ1500重量部をフラスコ内に仕込んだ。回転数を600rpmで攪拌しながら120°Cで3時間グラフト化反応を行なった。反応終了後、反応内容物とSUS製ビーズを分離し、反応内容物から溶媒を減圧留去、粉碎することによりカーボンブラックグラフトポリマー(5)を得た。

【0113】シリコーンオイル(信越化学工業株式会社製のKF96-10CS)中でのカーボンブラックグラフトポリマー(5)の平均粒子径を沈降式粒度分布計(株式会社島津製作所製のCP-3)を用いて評価したところ、 $0.065\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0114】実施例6

反応性基としてエポキシ基を有しシリコーン成分を含有する重合体(1)1.5重量部とカーボンブラックMA-100R(三菱化学株式会社製)(pH3.5)5重量部とをラボプラストミル(東洋精機株式会社製)を用いて160°C、100rpmの条件下に混練して反応した後冷却、粉碎してカーボンブラックグラフトポリマー(6)を得た。

【0115】シリコーンオイル(信越化学工業株式会社製のKF96-10CS)中でのカーボンブラックグラフトポリマー(6)の平均粒子径を沈降式粒度分布計(株式会社島津製作所製のCP-3)を用いて評価したところ、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0116】比較例1

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン200重量部を仕込んだ。そこへスチレン18.0重量部、グリシルメタクリレート20重量部およびベンゾイルパーオキシド10重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0117】このようにして得られた溶液を70°Cに加熱し、1時間重合反応を行なった。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、反応性基としてエポキシ基を有する比較用の重合体(1)を得た。この重合体の分子量はGPC測定により $M_n=6500$ であった。

【0118】次に得られた反応性基としてエポキシ基を有する比較用の重合体(1)1.5重量部とカーボンブラックMA-100R(三菱化学株式会社製)(pH3.5)1.5重量部とをラボプラストミル(東洋精機株式会社製)を用いて160°C、100rpmの条件下に混練して反応した後、粉碎して比較用のカーボンブラック組成物(1)を得た。

【0119】シリコーンオイル(信越化学工業株式会社製のKF96-10CS)中での比較用のカーボンブラック組成物(1)の平均粒子径を沈降式粒度分布計(株式会社島津製作所製のCP-3)を用いて評価したところ、 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0120】比較例2

35

温度計、攪拌羽根および冷却管を備え付けたフラスコにトルエン 200 重量部を仕込んだ。そこへメタクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン（チッソ株式会社製のサイラブレーン FM 0721、平均分子量=約 500 0）150 重量部、ステレン 50 重量部およびベンゾイルパーオキシド 10 重量部を仕込み、上記フラスコ内の内容物を攪拌して均一な溶液とした。

【0121】このようにして得られた溶液を 70℃ に加熱し、4 時間重合反応を行った。得られた重合体溶液の溶媒を減圧下留去して、比較用のシリコーン成分を含有する重合体（2）を得た。この重合体の分子量は GPC 測定により  $M_n = 15000$  であった。

【0122】次に比較用のシリコーン成分を含有する重合体（2）15 重量部とカーボンブラック MA-100 R（三越化学株式会社製）（pH 3.5）15 重量部とをラボプラストミル（東洋精機株式会社製）を用いて 160℃、100 rpm の条件下に混練して反応した後、粉碎して比較用のカーボンブラック組成物（2）を得た。

【0123】シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製の KF 96-10CS）中の比較用のカーボンブラック組成物（2）の平均粒子径を沈降式粒度分布計（株式会社島津製作所製の CP-3）を用いて評価したところ、0.15  $\mu\text{m}$  であった。

【0124】実施例 7

実施例 1～6 および比較例 1～2 で得られたカーボンブラックグラフトポリマー（1）～（6）、比較用のカーボンブラック組成物（1）～（2）およびカーボンブラック MA-100 R の分散性試験を行った。分散性試験は、分散媒としてキシレン、ヘキサンおよびシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製の KF 96-20CS）各 70 重量部に得られたカーボンブラックグラフトポリマー、比較用のカーボンブラック組成物およびカーボンブラック組成物（2）を各 10 g ずつ加え、超音波振動機（株式会社日本精機製作所製のバイオミキサー MB-4）で 20℃ 30 分間分散させ、分散液を得た。

10

特許平8-337624

36

ポンブラックをそれぞれ 30 重量部入れ、超音波振動機中で 20℃ で 30 分間分散させて分散液を得、その分散状態を観察した。その結果を表 1 に示す。

【0125】実施例 8

実施例 1～6 および比較例 1～2 で得られたカーボンブラックグラフトポリマー（1）～（6）、比較用のカーボンブラック組成物（1）～（2）およびカーボンブラック MA-100 R のソックスレー抽出試験を行った。ソックスレー抽出試験は、抽出液としてトルエンおよびヘキサンを用いた。その結果を表 1 に示す。

【0126】実施例 9

実施例 1～6 で得られた本発明のカーボンブラックグラフトポリマー（1）～（6）、比較例 1～2 で得られた比較用のカーボンブラック組成物（1）～（2）およびカーボンブラック MA-100 R の破壊電位試験を以下の通り行った。本発明のカーボンブラックグラフトポリマーあるいは比較用のカーボンブラック組成物、およびカーボンブラック 10 g を 20CS のポリジメチルシロキサンである信越シリコーンオイル KF 96-20CS（信越化学工業株式会社製）90 g 中に混合し、超音波振動機（株式会社日本精機製作所製のバイオミキサー MB-4）中で 20℃ 30 分間分散させ、分散液を得た。

【0127】この調製した分散液を共軸電場付回転粘度計（コーディックス社製）に入れ、内／外筒間隔 1.0 mm、せん断速度 100 mm/s e.c.、25℃ の条件下で交流外部電場（50 Hz）を印加して、絶縁破壊がおきる電位を測定した。その結果を表 2 に示す。用いたポリジメチルシロキサンの破壊電位は 7 kV/mm であった。

【0128】

【表 1】

20

20

30

	試料	分散性試験		ソックスレー抽出試験		
		キレイン	ヘキサン	シリコーンオイル	トルエン	ヘキサン
実施例1	CBグラフトポリマー(1)	○	○	○	○	○
2	CBグラフトポリマー(2)	○	○	○	○	○
3	CBグラフトポリマー(3)	○	○	○	○	○
4	CBグラフトポリマー(4)	○	○	○	○	○
5	CBグラフトポリマー(5)	○	○	○	○	○
6	CBグラフトポリマー(6)	○	○	○	○	○
比較例1	CB組成物(1)	○	×	×	○	×
2	CB組成物(2)	×	○	○	×	○
	カーボンブラックMA-100R	×	×	×	×	×

CB: カーボンブラックの略

分散性試験 30口間静置しておいて上逸層ができるものを ○

上逸層ができるものを ×

ソックスレー抽出試験

カーボンブラックグラフトポリマーが抽出されるものを ○

抽出されないものを ×

## 【0129】

\* \* 【表2】

	試料	破壊電位試験 (kV/mm)					
		0.2	0.5	0.7	1.0	1.5	
実施例1	CBグラフトポリマー(1)	○	○	○			
2	CBグラフトポリマー(2)	○	○	○	○		
3	CBグラフトポリマー(3)	○	○	○	○		
4	CBグラフトポリマー(4)	○	○	○	○	○	
5	CBグラフトポリマー(5)	○	○	○	○	○	
6	CBグラフトポリマー(6)	○	○	○	○	○	
比較例1	CB組成物(1)	○	○	○	○	○	
2	CB組成物(2)	×	×	×	×	×	
	カーボンブラックMA-100R	×	×	×	×	×	

絶縁破壊が起きないものを ○

絶縁破壊が起きるものを ×

## 【0130】

【発明の効果】 以上述べたように、本発明によるカーボンブラックグラフトポリマーは、シリコーン成分を含有する重合体部分とカーボンブラック部分を備え、重合体部分がカーボンブラック部分に反応してなるものであるから、種々の物質との親和性が改良されており、例えば

40 できる。

有機高分子、有機溶剤などの物質への分散性が著しく優

れているために、インキ、複写機用トナー、塗料、プラスチック成形材料、液晶用カラーフィルターのブラックマトリックスなどの着色剤やポリオレフィン、ポリエチレン等の各種高分子の改質剤、トラクションドライブ液体、潤滑材、非線形光学材料等へ好適に使用することができます。

フロントページの読み

(72)発明者 永島 輝久

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒内